

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

---

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055758

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

B22F 3/14

B22F 3/15

C22C 27/04

H01L 21/285

// B22F 1/00

(21)Application number : 2001-243120

(71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.2001

(72)Inventor : SUZUKI SATORU  
MIYASHITA HIROHITO

---

### (54) TUNGSTEN SINTERED COMPACT TARGET FOR SPUTTERING, AND ITS MANUFACTURING METHOD

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a tungsten sputtering target having high density and fine crystal structure so far impossible to attain by the conventional pressure sintering method alone and also having greatly improved transverse rupture strength by the improvement of the sintering characteristics and manufacturing conditions of tungsten powder to be used, hereby suppressing the occurrence of particle defect on a sputter-deposited film, and stably manufacturing the tungsten target at a low cost.

SOLUTION: The tungsten target of sintered compact for sputtering has  $\geq 99\%$  relative density,  $\leq 100 \mu\text{m}$  average particle size,  $\leq 20$  ppm oxygen content and  $\geq 500$  MPa transverse rupture strength.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-55758  
(P2003-55758A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/14		B 2 2 F 3/14	A 4 K 0 2 9
3/15		3/15	F 4 M 1 0 4
C 2 2 C 27/04	1 0 1	C 2 2 C 27/04	1 0 1
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	S
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-243120 (P2001-243120)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉱マテリアルズ  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 鈴木 了

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 宮下 博仁

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(74) 代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用タングステン焼結体ターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用するタングステン粉末の焼結特性及び製造条件を改善することによって、従来の加圧焼結法だけでは達成できなかった高密度かつ微細結晶組織を有し、抗折力を飛躍的に高めたスパッタリング用タングステンターゲットを作成し、これによってスパッタリングによる成膜上のパーティクル欠陥の発生を抑え、同タングステンターゲットを低コストかつ安定して製造できる方法を得る。

【解決手段】 相対密度99%以上、平均粒径100  $\mu$  m以下、酸素含有量20 ppm以下、抗折力が500 MPa以上であることを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度99%以上、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量 $20\text{ppm}$ 以下、抗折力が $500\text{MPa}$ 以上であることを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット。

【請求項2】 Na、K等のアルカリ金属の総量が $1\text{ppm}$ 以下、U、Th等の放射性元素の総量が $10\text{ppb}$ 以下、炭素の含有量が $10\text{ppm}$ 以下、Fe、Ni、Cr、Mo等の遷移金属又は重金属等の総和が $10\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット。

【請求項3】 密度が99.5%以上、平均粒径 $80\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒形状が等形状で、ランダムに配向していることを特徴とする請求項1又は2記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット。

【請求項4】 粉体比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上、酸素含有量 $1000\text{ppm}$ 以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項5】 粉体比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)であり、酸素含有量 $800\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする請求項4記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項6】 粉体比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度 $1200^\circ\text{C}$ 以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結(HIP)することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項7】 粉体比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上であることを特徴とする請求項6記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項8】 ホットプレス焼結により相対密度を93%以上にすることを特徴とする請求項4～7記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項9】 温度 $1600^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上でホットプレスすることを特徴とする請求項4～8のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項10】 カブセリングをせずに熱間等方加圧焼結(HIP)することを特徴とする請求項4～9のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項11】 温度 $1700^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項12】 温度 $1850^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $180$

$0\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等のゲート電極あるいは配線材料等をスパッタリング法によって形成する際に用いられるタングステンターゲット及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、超LSIの高集積化に伴い電気抵抗値のより低い材料を電極材料や配線材料として使用する検討が行われているが、このような中で電気抵抗値が低く、熱的および化学的に安定である高純度タングステンが電極材料や配線材料として有望視されている。この超LSI用の電極材料や配線材料は、一般にスパッタリング法あるいはCVD法で製造されているが、スパッタリング法は装置の構造および操作が比較的単純で、容易に成膜でき、また低コストであることからCVD法よりも広く使用されている。ところが、超LSI用の電極材料や配線材料をスパッタリング法で成膜する際、成膜面にパーティクルと呼ばれる欠陥が存在すると、配線不良等の故障が発生し歩留まりが低下する。このような成膜面のパーティクル発生を減少させるためには、高密度で結晶粒の微細なタングステンターゲットが要求される。

【0003】従来、タングステンターゲットの製造方法として、電子ビーム溶解法を用いてインゴットを作製し、これを熱間圧延する方法(特開昭61-107728)、タングステン粉末を加圧焼結した後さらに圧延(熱間圧延)する方法(特開平3-150356、特開平6-220625)およびCVD法によってタングステンの底板の一面にタングステン層を積層させる、いわゆるCVD-W法(特開平6-158300)が知られている。しかし、前記の電子ビーム溶解法あるいはタングステン粉末を加圧焼結後圧延する方法で製造したタングステンターゲットは、結晶粒が粗大化し易いため機械的に脆く、またスパッタリングした膜上にパーティクル欠陥が発生しやすいという問題がある。例えば、タングステン粉末を焼結後、熱間圧延したターゲットの抗折力は $400\text{MPa}$ 以下であり、これは、タングステン焼結材の圧延組織特有の脆化によるものと考えられる。さらにまた、タングステン圧延品で特に問題となるのは、ブロック状の焼結素材から出発し、これを強圧延加工する工程が必要となるため、ターゲットの厚いもの又はターゲットサイズが大きいものは、それだけ大型の焼結素材を必要とする。このような大型の焼結体は成分偏析や組成にばらつきを生じ、事実上製作不能ということである。最近では、ターゲットの厚さが $10\text{mm}$ を超えるもの、又はターゲットサイズが $400\phi$ 以上の大型のターゲットが要求されるようになってきているが、圧延品は

これらに対応できないという問題がある。一方、CVD-W法は良好なスパッタリング特性を示すが、ターゲットの作製に多大な時間と費用がかかり、経済性に劣るという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは製造工程が比較的簡単である粉末焼結法に着目し、使用するタングステン粉末の焼結特性及び製造条件を改善することによって、従来の加圧焼結法だけでは達成できなかった高密度かつ微細結晶組織を有し、抗折力を飛躍的に高めた

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. 相対密度99%以上、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量 $20\text{ppm}$ 以下、抗折力が $500\text{MPa}$ 以上であることを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

2. Na、K等のアルカリ金属の総量が $1\text{ppm}$ 以下、U、Th等の放射性元素の総量が $10\text{ppb}$ 以下、炭素の含有量が $10\text{ppm}$ 以下、Fe、Ni、Cr、Mo等の遷移金属又は重金属等の総和が $10\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする上記1記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

3. 密度が99.5%以上、平均粒径 $80\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径が等方形状で、ランダムに配向していることを特徴とする上記1又は2記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

4. 粉体比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上、酸素含有量 $1000\text{ppm}$ 以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

5. 粉体比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)であり、酸素含有量 $800\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする上記4記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

6. 粉体比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度 $1200^\circ\text{C}$ 以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結(HIP)することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

7. 粉体比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ (BET法)以上であることを特徴とする上記6記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

8. ホットプレス焼結により相対密度を93%以上にす

ることを特徴とする上記4～7記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

9. 温度 $1600^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上でホットプレスすることを特徴とする上記4～8のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

10. カプセルリングをせずに熱間等方加圧焼結(HIP)することを特徴とする上記4～9のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

11. 温度 $1700^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする上記4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

12. 温度 $1850^\circ\text{C}$ 以上、加圧力 $1800\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする上記4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】通常、市販されている純度5N以上の高純度タングステン粉末は、粉体比表面積が $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものであり、このタングステン粉末を使用して加圧焼結法により相対密度99%以上のタングステンターゲットを作製しようとする、 $2000^\circ\text{C}$ 以上の焼成温度が必要である。しかし、 $2000^\circ\text{C}$ 以上の焼成温度では結晶粒が $100\mu\text{m}$ を超えて粗大化する。また、このような高温での加圧焼結は、例えばホットプレス法ではダイスとタングステンとの反応あるいはHIPではカプセル材との反応が起こるなどの重要な問題となり、製造コストが増大する。

【0007】通常、粉末冶金法では使用する粉体の粒度が微細なもののほど、すなわち比表面積の大きなもののほど焼結性が向上することが知られている。しかし、前記のように市販されている高純度のタングステン粉末は、微細なものでも比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。そこで、本発明者らはメタタングステン酸アンモニウムを出発原料として用い、高純度化精製を行って得た純度5N以上のタングステン酸結晶を水素還元する際の水素ガス供給量と反応生成ガスの除去速度を速めることにより、比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、粒径 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 、そして酸素含有量が $1000\text{ppm}$ 以下、好ましくは $800\text{ppm}$ 以下のタングステン粉末を作製し、これを使用した。酸素含有量が $1000\text{ppm}$ を超えると焼結性が低下するので、使用するタングステン粉末の酸素含有量は低い方が望ましい。さらにまた、本発明のタングステンターゲットの材料として、半導体特性に影響を与えるNa、K等のアルカリ金属の総量を $1\text{ppm}$ 以下、U、Th等の放射性元素の総量を $10\text{ppb}$ 以下、炭素の含有量を $10\text{ppm}$ 以下、Fe、Ni、Cr、Mo等の遷移金属又は重金属等の総和を1

0 ppm以下としたタングステン粉末を使用する。  
 【0008】このような大きな比表面積を有するタングステン粉末を1600°C以上、好ましくは1800°C以上、加圧力150 kg/cm<sup>2</sup>以上、かつ加圧開始温度1200°C以下でホットプレスすることにより、相対密度が93%以上となり、気孔形態は閉気孔になるためカプセルリングせずにHIP処理を行うことが可能となった。加圧開始温度が1200°Cを超えると、結晶粒の成長が起き焼結性が低下するため、またカプセルフリーでのHIPが可能な閉気孔の密度(93%以上)を得るのに2000°C以上のホットプレス温度が必要となり、後述するような問題があるので、加圧開始温度を1200°C以下とすることが望ましい。上記のように、ホットプレス温度を2000°C以上にすると、緻密化には有効であるが結晶粒の粗大化やダイスの反応等の問題が生じるため、好ましくは1900°C以下でホットプレスすることが望ましい。また、ホットプレスする際には、上面及び下面にカーボンシートを使用することで、材料からの酸素解離を促進することができる。  
 【0009】そして、さらにHIP処理を温度1700°C以上、好ましくは1850°C以上の温度で、加圧力1000 kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは1800 kg/cm<sup>2</sup>以上で行うことにより、相対密度99%以上、平均結晶粒径100 μm以下、さらには平均結晶粒径80 μm以下のタングステントargetを得ることができる。この場合の結晶粒形状は、圧延品のような異形粒がなく、等方形状であり、かつランダム配向している。また、この場合のHIP処理は、カプセルフリーで実施することができる。タングステン粉の比表面積が大きいほど、ホットプレス後のタングステン焼結体の密度が高く、かつ結晶組織が微細であるため、HIP処理による密度増加も容易となりHIP処理後の密度も高くなる。これによって得られたタングステントargetを用いて作製した膜上には、パーティクル欠陥の発生が著しく減

少した。

【0010】

【実施例および比較例】以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

【0011】(実施例1、実施例2、実施例3)粉体比表面積が0.42 m<sup>2</sup>/g、0.62 m<sup>2</sup>/g、0.78 m<sup>2</sup>/gで酸素含有量がそれぞれ360 ppm、540 ppm及び840 ppmのタングステン粉末を用いて800°Cから圧力300 kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、1600°C及び1800°Cで2 hr保持のホットプレス焼成を行った(それぞれ実施例1、実施例2、実施例3)。得られたタングステン焼結体の相対密度を表1に示す。このタングステン焼結体を更に1800°C、1500 kg/cm<sup>2</sup>、2 hrの条件でHIP処理して得られた焼結体の相対密度、平均粒径、酸素含有量、3点曲げ抗折力及びこのタングステン焼結体を用いてスパッタリングしたときの成膜上のパーティクル数を表2に示す。この表1に示す通り、ホットプレス後の焼結体の相対密度は93.7%~98.2%となった。また表2に示すように、HIP処理後のタングステン焼結体の相対密度は99%~99.8%となった。上記により得られた焼結体の平均結晶粒径は55 μm~88 μmであり、いずれも100 μm以下であった。更に、酸素含有量はいずれも20 ppm以下であり、抗折力は520 MPa~630 MPaであり、500 MPa以上であった。このタングステン焼結体を用いてスパッタリングした膜上のパーティクル数は0.03~0.07個/cm<sup>2</sup>となり、いずれも0.1個/cm<sup>2</sup>以下で、極めて良質な膜が得られた。

【0012】

【表1】

	粉体の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粉体中の酸素量 (ppm)	ホットプレス温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	ホットプレス後の相対密度
実施例1	0.42	360	1600	93.7%
			1800	96.8%
実施例2	0.62	540	1600	95.2%
			1800	97.8%
実施例3	0.78	840	1600	95.9%
			1800	98.2%
実施例4	1.1	790	1600	96.4%
			1800	98.8%
実施例5	1.4	890	1600	96.2%
			1800	98.5%
比較例1	0.23	210	1600	91.1%
比較例2			1800	93.6%
比較例3			2200	95.4%
比較例4	1.1	1310	1800	91.8%

ホットプレス時、加圧開始温度：800 $^{\circ}\text{C}$ 、加圧力：300 $\text{kg}/\text{cm}^2$

{0013}

\* \* {表2}

	H I P 処 理 後				パーティクル数 (個/ $\text{cm}^2$ )
	相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	酸素量 (ppm)	抗折力 (MPa)	
実施例1	99	74	<20	540	0.07
	99.5	88	<20	520	0.07
実施例2	99.2	69	<20	550	0.05
	99.7	80	<20	540	0.06
実施例3	99.4	55	<20	630	0.03
	99.8	70	<20	580	0.04
実施例4	99.5	42	<20	680	0.04
	99.7	56	<20	620	0.01
実施例5	99.5	40	<20	660	0.03
	99.7	52	<20	680	0.05
比較例1	93.2	94	<20	220	1.7
比較例2	98.7	130	<20	440	0.6
比較例3	99	177	<20	380	0.3
比較例4	97.5	38	90	380	0.7

HIP条件：1800 $^{\circ}\text{C} \times 1500\text{kg}/\text{cm}^2 \times 2\text{hr}$

{0014} (実施例4、実施例5) 酸化タングステン粉末を水素還元して得たタングステン粉末を大気に曝すことなく保存した粉体比表面積が1.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 及び1.4 $\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ酸素含有量がそれぞれ790ppm、890ppmのタングステン粉末を用いた（それぞれ実施例4、実施例5）以外は、実施例1と同条件で作製したホットプレス焼結体及びHIP処理後の焼結体の諸特性を同様に表1及び表2に示す。この結果より、いずれの焼結体も99.5%以上の相対密度を有し、酸素含有量20ppm以下、平均結晶粒径60 $\mu\text{m}$ 以下、抗折力600MPa以上であった。このタングステン焼結体を用いて成膜した膜上のパーティクル数は0.01個/ $\text{cm}^2 \sim 0.05$ 個/ $\text{cm}^2$ で良質な膜が得られた。

{0015} (実施例6、実施例7、実施例8) 比表面積0.78 $\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量840ppmのタングステン粉末を用い、ホットプレスでの加圧力を150、200、300 $\text{kg}/\text{cm}^2$ とした（それぞれ実施例6、実施例7、実施例8）以外は、実施例3と同条件で作製したホットプレス焼結体及びHIP処理後焼結体の諸特性を表3に示す。得られた焼結体の相対密度は99.7%～99.8%、平均粒径は67 $\mu\text{m} \sim 72\mu\text{m}$ であり相対密度99%以上、平均粒径100 $\mu\text{m}$ 以下を満たす焼結体を得ることができた。

{0016}

{表3}

	ホットプレス圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	加圧開始 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	ホットプレス後の 相対密度 (%)	H I P 後		判定
				相対密度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	
比較例5	120	800	91.9	94.7	55	×
実施例6	150	800	94.3	99.8	67	○
実施例7	200	800	97.4	99.7	72	○
実施例8	300	800	98.2	99.8	70	○
実施例9	300	1000	95.2	99.5	79	○
実施例10	300	1200	93.8	99.3	82	○
比較例6	300	1400	92.1	98.4	98	×

使用粉体比表面積： $0.78\text{m}^2/\text{g}$

ホットプレス温度・保持時間： $1800^{\circ}\text{C}\times 2\text{hr}$

HIP条件： $1800^{\circ}\text{C}\times 1500\text{kg}/\text{cm}^2\times 2\text{hr}$

【0017】（実施例9、実施例10）比表面積 $0.78\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 $840\text{ppm}$ のタングステン粉末を用い、 $1000^{\circ}\text{C}$ 、 $1200^{\circ}\text{C}$ （それぞれ実施例9、実施例10）から $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加え、 $1800^{\circ}\text{C}$ で2hrのホットプレス焼成を行った以外は、実施例3と同条件で作製したタングステン焼結体の相対密度、平均結晶粒径を表3に示す。いずれもHIP処理後の相対密度は99%以上となり、平均結晶粒径も $100\mu\text{m}$ 以下であった。

【0018】（比較例1、比較例2、比較例3）比表面積 $0.23\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 $210\text{ppm}$ のタングステン粉末を用い加圧力 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $1600^{\circ}\text{C}$ 、 $1800^{\circ}\text{C}$ 、 $2200^{\circ}\text{C}$ でそれぞれホットプレス焼成した焼結体を、実施例1と同条件でHIP処理を行った（それぞれ比較例1、比較例2、比較例3）。得られた焼結体の諸特性を同様に、表1に示す。比較例1の温度 $1600^{\circ}\text{C}$ 及び比較例2の $1800^{\circ}\text{C}$ でホットプレスした焼結体は、HIP処理後の相対密度が99%以下で、スパッタリング成膜した膜上のパーティクル数も $0.6\text{個}/\text{cm}^2$ 及び $1.7\text{個}/\text{cm}^2$ と多く、実用に適さなかった。また、比較例3の $2200^{\circ}\text{C}$ でホットプレス焼成した焼結体は、HIP処理後の相対密度が99%に達したものの、平均結晶粒径が $177\mu\text{m}$ と粗大化しており、またスパッタリング成膜上のパーティクル数も $0.3\text{個}/\text{cm}^2$ と多かった。

【0019】（比較例4）比表面積 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 $1310\text{ppm}$ のタングステン粉末を用い、 $1800^{\circ}\text{C}$ 及び $300\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレス焼成\*

＊を行った。その後、実施例1と同条件でHIP処理を行った。得られた焼結体の諸特性を同様に、表1に示す。HIP処理後の焼結体の相対密度は97.5%となり、99%以下であった。

【0020】（比較例5）ホットプレス圧力を $120\text{kg}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例3と同条件でタングステン焼結体を作製した。得られた焼結体の相対密度及び平均粒径を同様に、表2に示す。平均結晶粒径は $55\mu\text{m}$ と微細ではあるが、相対密度が94.7%と低かった。

【0021】（比較例6）ホットプレス時の加圧開始温度を $1400^{\circ}\text{C}$ とした以外は、実施例4と同条件で作製したタングステン焼結体の相対密度及び平均結晶粒径を表2に示す。平均結晶粒径は $98\mu\text{m}$ となり $100\mu\text{m}$ 以下ではあったが、他の実施例で得られた平均結晶粒径に比較して大きく、また相対密度は99%以下となり、高品質な成膜を行うためのターゲットとしては不適当であった。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によって製造されるスパッタリング用タングステントargetは、従来の加圧焼結法で得られるタングステントargetに比べ密度が高くかつ結晶粒径が小さいという特徴を有し、さらに抗折力を飛躍的に高めることが可能であり、従来のCVD-W法に比べ著しくその製造コストを下げるができる効果を有する。更に、このタングステントargetを用いてスパッタリングすることにより、膜上のパーティクル欠陥が著しく減少し、製品歩留まりが大きく向上するという優れた特徴を備えている。

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月21日（2001.9.21）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】粉体比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ （BET法）であり、酸素含有量 $800\text{ppm}$ 以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴と

する請求項4記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】従来、タングステントargetの製造方法として、電子ビーム溶解法を用いてインゴットを作製し、これを熱間圧延する方法（特開昭61-107728）、タングステン粉末を加圧焼結した後さらに圧延（熱間圧延）する方法（特開平3-150356、特開平6-220625）およびCVD法によってタングステンの底板の一面にタングステン層を積層させる、いわゆるCVD-W法（特開平6-158300）が知られている。しかし、前記の電子ビーム溶解法あるいはタングステン粉末を加圧焼結後圧延する方法で製造したタングステントargetは、結晶粒が粗大化し易いため機械的に脆く、またスパッタリングした膜上にパーティクル欠陥が発生しやすいという問題がある。例えば、タングステン粉末を焼結後、熱間圧延したターゲットの抗折力は400MPa以下であり、これは、タングステン焼結材の圧延組織特有の脆化によるものと考えられる。さらにまた、タングステン圧延品で特に問題となるのは、ブロック状の焼結素材から出発し、これを強圧延加工する工程が必要となるため、ターゲットの厚いもの又はターゲットサイズが大きいものは、それだけ大型の焼結素材を必要とする。このような大型の焼結体は組織や密度の不均一を生じやすい。最近では、ターゲットの厚さが10mmを超えるもの、又はターゲットサイズが400φ以上の大型のターゲットが要求されるようになってきているが、圧延品はこれらに対応できないという問題がある。一方、CVD-W法は良好なスパッタリング特性を示すが、ターゲットの作製に多大な時間と費用がかかり、経済性に劣るという問題があると同時に、柱状組織となる為、機械的強度が低いという問題もある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. 相対密度99%以上、平均粒径100μm以下、酸素含有量20ppm以下、抗折力が500MPa以上であることを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

2. Na、K等のアルカリ金属の総量が1ppm以下、

U、Th等の放射性元素の総量が10ppb以下、炭素の含有量が10ppm以下、Fe、Ni、Cr、Mo等の遷移金属又は重金属等の総和が10ppm以下であることを特徴とする上記1記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

3. 密度が99.5%以上、平均粒径80μm以下であり、かつ結晶粒径が等方形状で、ランダムに配向していることを特徴とする上記1又は2記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲット

4. 粉体比表面積が0.4m<sup>2</sup>/g（BET法）以上、酸素含有量1000ppm以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

5. 粉体比表面積が0.6m<sup>2</sup>/g～0.8m<sup>2</sup>/g（BET法）であり、酸素含有量800ppm以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とする上記4記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

6. 粉体比表面積が0.4m<sup>2</sup>/g（BET法）以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度1200℃以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結（HIP）することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

7. 粉体比表面積が0.6m<sup>2</sup>/g～0.8m<sup>2</sup>/g（BET法）以上であることを特徴とする上記6記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

8. ホットプレス焼結により相対密度を93%以上にすることを特徴とする上記4～7記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

9. 温度1600℃以上、加圧力150kg/cm<sup>2</sup>以上でホットプレスすることを特徴とする上記4～8のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

10. カプセルリングをせずに熱間等方加圧焼結（HIP）することを特徴とする上記4～9のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

11. 温度1700℃以上、加圧力1000kg/cm<sup>2</sup>以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする上記4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法

12. 温度1850℃以上、加圧力1800kg/cm<sup>2</sup>以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする上記4～10のそれぞれに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法を提供する。



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
// B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	P

F ターム (参考) 4K018 AA20 BA09 BB04 BB10 EA02  
EA12 EA13 EA19 KA29  
4K029 BA02 BD02 DC03 DC09  
4M104 BB18 DD40 HH20

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第4区分  
 【発行日】平成16年12月9日(2004.12.9)

【公開番号】特開2003-55758(P2003-55758A)  
 【公開日】平成15年2月26日(2003.2.26)  
 【出願番号】特願2001-243120(P2001-243120)  
 【国際特許分類第7版】

C 2 3 C 14/34  
 B 2 2 F 3/14  
 B 2 2 F 3/15  
 C 2 2 C 27/04  
 H 0 1 L 21/285  
 // B 2 2 F 1/00

【F I】

C 2 3 C	14/34	A
B 2 2 F	3/14	A
B 2 2 F	3/15	F
C 2 2 C	27/04	1 0 1
H 0 1 L	21/285	S
B 2 2 F	1/00	P

【手続補正書】  
 【提出日】平成15年12月25日(2003.12.25)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉体比表面積が $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$  (BET法) 以上、酸素含有量  $360 \text{ ppm}$  以上  $1000 \text{ ppm}$  以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項2】

粉体比表面積が $0.6 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$  (BET法) であり、酸素含有量  $360 \text{ ppm}$  以上  $800 \text{ ppm}$  以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項3】

粉体比表面積が $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$  (BET法) 以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度  $1200^\circ \text{C}$  以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結(HIP)することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項4】

粉体比表面積が $0.6 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$  (BET法) であることを特徴とする請求項3記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項5】

ホットプレス焼結により相対密度を93%以上にすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項6】

温度  $1600^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $150\text{ kg/cm}^2$  以上でホットプレスすることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 7】

カプセリングをせずに熱間等方加圧焼結 (HIP) することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 8】

温度  $1700^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $1000\text{ kg/cm}^2$  以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【請求項 9】

温度  $1850^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $1800\text{ kg/cm}^2$  以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

1. 粉体比表面積が  $0.4\text{ m}^2/\text{g}$  (BET法) 以上、酸素含有量  $360\text{ ppm}$  以上  $1000\text{ ppm}$  以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

2. 粉体比表面積が  $0.6\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.8\text{ m}^2/\text{g}$  (BET法) であり、酸素含有量  $360\text{ ppm}$  以上  $800\text{ ppm}$  以下のタングステン粉末を用いて焼結することを特徴とする請求項 1 記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

3. 粉体比表面積が  $0.4\text{ m}^2/\text{g}$  (BET法) 以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度  $1200^{\circ}\text{C}$  以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結 (HIP) することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

4. 粉体比表面積が  $0.6\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.8\text{ m}^2/\text{g}$  (BET法) であることを特徴とする請求項 3 記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

5. ホットプレス焼結により相対密度を  $9.3\%$  以上にすることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

6. 温度  $1600^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $150\text{ kg/cm}^2$  以上でホットプレスすることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

7. カプセリングをせずに熱間等方加圧焼結 (HIP) することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

8. 温度  $1700^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $1000\text{ kg/cm}^2$  以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

9. 温度  $1850^{\circ}\text{C}$  以上、加圧力  $1800\text{ kg/cm}^2$  以上で熱間等方加圧焼結することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。

を提供する。